

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-281332

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月7日

H 01 L 21/302  
21/306

G-8223-5F  
F-8223-5F

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 エッチング方法

⑯ 特 願 昭61-124124

⑰ 出 願 昭61(1986)5月29日

⑱ 発 明 者 中 村 守 孝 川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内  
⑲ 出 願 人 富 士 通 株 式 会 社 川崎市中原区上小田中1015番地  
⑳ 代 理 人 弁 理 士 井 桁 貞 一

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

エッチング方法

##### 2. 特許請求の範囲

基板(1)上にアルミニウム合金層(2)を被着し、その上にレジストパターン(3)を形成し、該レジストパターン(3)をマスクにして該アルミニウム合金層(2)をエッチングして該アルミニウム合金層のパターン(2A)を形成し、該レジストパターン(3)を除去後、該基板(1)をコリン、もしくはその誘導体中に浸漬することを特徴とするエッチング方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

(概要)

アルミニウム(Al)合金層、例えばアルミニウム銅(Al-Cu)合金層のパターニングに際し、通常Al単体のときと同様に塩素(Cl)系ガスを用いたドライエッチングを行うが、このとき $Cu_xCl_y$ の形で塩素分が残るその除去が困難であり、Al-Cu合金

層のコロージョン(腐食)が発生する。その抑止のために、Al-Cu層をパターニングした後、コリン、もしくはその誘導体中に浸漬する方法を提起する。

(産業上の利用分野)

本発明はコロージョンの発生を抑制した、Al合金層、例えばAl-Cu合金層のエッチング方法に関する。

一般に半導体デバイスの配線層にはAl層、または珪素(Si)を数%混入したAl-Si合金層が用いられているが、エレクトロマイグレーションにより配線層が消滅することがある。

これを抑止するため、バイポーラデバイス、とくに高速ロジック用大電流デバイスの配線層に、Cuを2~4%混入したAl-Cu合金層が用いられるようになった。

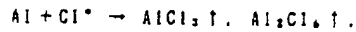
(従来の技術)

Cl系ガスを用いたAl、またはその合金のドライ

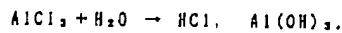
エッチングにおいて、残留塩素分によるAl、またはその合金のコロージョンが問題となっている。

つぎに、参考のためにコロージョンの発生機構を考える。

いま、エッチングガスのプラズマにより生成した塩素ラジカルを $Cl^*$ で表すと、次式のように、Alは $Cl^*$ と反応して $AlCl_2$ 、あるいは $Al_2Cl_6$ となつて昇華することによりエッチングは進む。



このとき生じた $AlCl_3$ 等がエッチングされたAl層の側壁やレジスト表面に付着したまま大気中に取り出されると、大気中の水分と反応しての次式のように塩酸(HCl)等を生じる。



そうすると、次式のようにHClはAlと反応して、また $AlCl_3$ を生ずる。



このようにして反応は循環的に繰り返して行われ、コロージョンは無限なく進行してゆく。

そのため、通常のAl、Al-Si合金、アルミニウ

ムチタン(Al-Ti)合金では、これらのドライエッチング後、つぎのような対策を行っている。

① エッチング後、真空を破らないでレジストを剝離する。

とくに、酸素( $O_2$ )と四弗化炭素( $CF_4$ )を用いた $\mu$ 波ダウンフローアッシングが有効である。

これは、プラズマ発生室で $\mu$ 波により $O_2 + CF_4$ のプラズマをつくり、活性種を試料室に導入してアッシングを行うもので、試料室には通常のリアクティブイオンエッチング(RIE)のようにイオンや電子を含まない。従つて被エッチング物のこれらの衝撃による損傷がなく、純粋に活性種によるアッシングのみが行われる。

② 熱窒素(Hot  $N_2$ )でブローした後、水洗する。

③ 水洗後、 $O_2$ 中で350℃でベーキングする。

④  $CF_4$ 、 $SF_6$ 、 $CHF_3$ 等の弗素系ガスでプラズマ処理をする。

この場合は、弗素プラズマにより生じた弗素ラジカル( $F^*$ )がClと置換し、Al表面に安定なAlFが生成する。

AlFは $AlF_3$ の完全な形になるまで反応が進まない途中の組成でも、水分と反応しない。

⑤  $H_2$ でプラズマ処理をする。

以上のような処理により、安定してコロージョンを防ぐことができる。

しかしながら、Al-Cu合金、Al-Cu-Si合金等のエッチングでは $Cu_2Cl_2$ の形で塩素分が残り、その除去が困難で、上記の処理を行つてもコロージョンが発生することがあった。

そのために、パターンニング後、硝酸( $HNO_3$ )中に基板を浸漬して残留塩素分を除去していた。

(発明が解決しようとする問題点)

エレクトロマイグレーション防止のためにCu等の重金属を少量混合したAl合金のパターンニングでは残留塩素分の除去が困難で、コロージョンが発生することがあった。

また、そのためパターンニングの終わった基板を $HNO_3$ 中に浸漬する方法があるが、 $HNO_3$ は強酸であるためプロセスの自動化が困難である等の問題が

あった。

(問題点を解決するための手段)

第1図(1)～(3)は本発明を工程順に説明する基板断面図である。

上記問題点の解決は、基板1上にアルミニウム合金層2を被着し、その上にレジストパターン3を形成し、該レジストパターン3をマスクにして該アルミニウム合金層2をエッチングして該アルミニウム合金層のパターン2Aを形成し、該レジストパターン3を除去後、該基板(1)をコリン、もしくはその誘導体中に浸漬する本発明によるエッチング方法により達成される。

(作用)

本発明者は、前記のコロージョン防止のため種々な方法を実験したが、本発明の方法がとくに顕著な効果があることを見出した。

すなわち、重金属を少量混合したAl合金層、例えばAl-Cu合金層をパターンニングした後、基板を

コリン、もしくはその誘導体中に浸漬すると、残留塩素分が極めて少なくなることを蛍光X線測定を用いて確かめ、かつコロージョンが発生しないことを実験的に確かめた。

コリンの構造式を第2図に示す。 $\text{Cu}_x\text{Cl}_y$  は  $\text{Cu}^+\text{Cl}^-$  の形で結合しており、 $\text{Cl}^-$  はコリンの  $\text{OH}^-$  より電気的陰性度が強いので  $\text{OH}^-$  に置換されることにより、 $\text{Cu}_x\text{Cl}_y$  がコリン、もしくはその誘導体中によく溶解されると考えられる。

#### (実施例)

本発明の実施例を第1図を用いて説明する。

第1図(1)において、基板1として表面に珪酸ガラス(PSG)層等の絶縁層を被着した珪素(Si)基板を用い、この上にAl合金層2として厚さ8000ÅのAl-Cu(4%)層をスパッタ法で被着し、この上に通常のリソグラフィを用いてレジストパターン3を形成する。

第1図(2)において、RIE法によりレジストパターン3をマスクにしてAl合金層2をパターニング

してAl合金層のパターン2Aを形成する。

RIEは、エッチングガスとして $\text{Cl}_2$ (24SCCM)、 $\text{SiCl}_4$ (40SCCM)を用い、これを0.02Torrに減圧して周波数13.56MHzの電力を250W 5分間印加して行った。

第1図(3)において、基板1を真空を破らないで搬送してμ波ダウンフローアッシャ中に置きアッシングした。

アッシングは、基板温度は室温で、反応ガスとして $\text{CF}_4$ (100SCCM)、 $\text{O}_2$ (1500SCCM)を用い、これを1Torrに減圧して周波数2.45GHzのμ波電力を1KW 2分間印加して行った。

つぎに、基板を大気中に取り出し、そのままのものと、 $\text{HNO}_3$ に5秒浸漬したものと、コリンの5%の水溶液(商品名TMA、関東化学製)に30秒浸漬したものについて、つぎのテストを行った。

この後、基板を大気中で7日間放置してコロージョンの発生を観察し、また、蛍光X線分析で残留塩素量を測定した。

これらの結果をつぎに示す。

#### (a) 処理方法

#### (b) コロージョン発生の有無

#### (c) 残留塩素量(cps, count per sec.)

とすると、

(a)	処理なし	$\text{HNO}_3$ 浸漬	コリン浸漬
(b)	あり	なし	なし
(c)	141.1	11.8	1.7

上記の結果より、 $\text{HNO}_3$ 浸漬処理より残留塩素量が減少し、勿論コロージョンの発生は認められなくなる。

実施例ではコリンを用いたがこれの代わりに、コリンの誘導体、例えば第3図にその構造式を示すTMAHO(テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド)を用いてもコリンと全く同等の効果が得られる。

TMAHOの2.5%水溶液として、

関東化学のTMA、

東京応化工業のNMD、

長瀬産業の932ディベロッパー、

シブレイ・ファーマーの

マイクロポジットMF314ディベロッパー、

MF312ディベロッパー

等がある(以上いずれも商品名)。

#### (発明の効果)

以上詳細に説明したように本発明によれば、エレクトロマイグレーション防止のための配線層であるAl-Cu層等のAl合金層のパターニングにおいて、残留塩素分を除去し、配線層にコロージョンが発生することを抑止する。

また、本発明の処理を採用することによりプロセスの自動化が容易となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(1)~(3)は本発明を工程順に説明する基板断面図、

第2図はコリンの構造式を示す図、

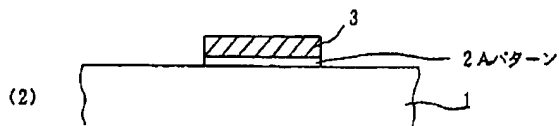
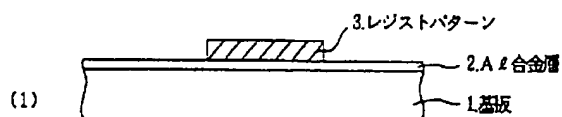
第3図はTMAHOの構造式を示す図である。

図において、

- 1 は基板、
- 2 はAl合金層で Al-Cu層、
- 2AはAl合金層のパターン、
- 3 レジストパターン

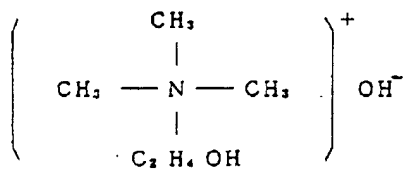
である。

代理人 弁理士 井桁貞一



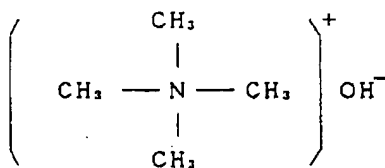
本発明を工程順に説明する基板断面図

第 1 図



コリンの構造式を示す図

第 2 図



TMAHOの構造式を示す図

第 3 図